

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-161034
(43)Date of publication of application : 23.06.1989

(51)Int.Cl. C08L 23/02
F16H 55/48

(21)Application number : 62-319882 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22)Date of filing : 17.12.1987 (72)Inventor : SHIRAKI TAKESHI
MURAOKA NORIJI
HIROSHIGE KUNIE

(54) POLYOLEFIN PULLEY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject pulley of low noise having excellent wear resistance, heat resistance and abrasion resistance and being suitably usable for power transmission of a small precision instrument, etc., by injection-molding a compsn. consisting of an ultrahigh-MW polyolefin and a low-MW/high-MW polyolefin.

CONSTITUTION: A polyolefin pulley is obtd. by injection-molding a polyolefin compsn. consisting of an ultrahigh-MW polyolefin (A) having an intrinsic viscosity of 10W40dl/g measured in decalin solvent at 135° C and a low-MW/high-MW polyolefin having an intrinsic viscosity of 0.1W5dl/g measured in decalin solvent at 135° C, wherein the amt. of the component A is in the range of 15W40wt.% based on the total wt. of both component A and B, and which contains at least a polyolefin having an intrinsic viscosity $[\eta]_c$ of 3.5W15dl/g measured in decalin solvent at 135° C and a dissolution torque T of 4.5kg.cm or lower. Since this process makes it possible to easily obtain the pulley by injection molding without spoiling excellent mechanical properties that the component A essentially has and without causing delamination, it is possible to obtain with relatively low cost a pulley having excellent wear resistance, heat resistance, impact resistance and abrasion characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A)

平1-161034

⑫Int.Cl.¹

C 08 L 23/02
F 16 H 55/48

識別記号

LCD

厅内整理番号

7224-4J
8211-3J

⑬公開 平成1年(1989)6月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭発明の名称 ポリオレフィン製ブーリ

⑮特願 昭62-319882

⑯出願 昭62(1987)12月17日

⑰発明者 白木 武 山口県玖珂郡和木町和木5丁目2番7号

⑰発明者 村岡 敦治 山口県大島郡大島町西三浦1085番地

⑰発明者 広重 国衛 山口県岩国市青木町2丁目3番18号

⑰出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑰代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

月月赤田

1. 発明の名称

ポリオレフィン製ブーリ

2. 特許請求の範囲

1) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が10~40 dl/gである超高分子量ポリオレフィンと、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が0.1~5 dl/gである低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になり、(i) 上記超高分子量ポリオレフィンは、該超高分子量ポリオレフィンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとの総重量に対し、15~40重量%の範囲にあり、

(ii) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 [η]_c が3.5~15 dl/gの範囲にあり、(iii) 溶解トルクTが4.5 kg·cm以下の範囲にあるポリオレフィンを少なくとも含むポリオレフィン組成物を射出成形して得られるポリオレフィン製ブーリ。

2) 上記ポリオレフィンは、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする高活性チタン触媒成分(イ)および有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)から形成されるチーグラー型触媒の存在下に、少なくとも1つの重合工程においてオレフィンを重合させて極限粘度が10~40 dl/gの超高分子量ポリオレフィンを生成させ、その他の重合工程において水素の存在下にオレフィンを重合させて極限粘度が0.1~5 dl/gの低分子量ないし高分子量のポリオレフィンを生成させる多段階重合法によって製造されたものである特許請求の範囲第1項に記載のポリオレフィン製ブーリ。

3) 上記ポリオレフィン組成物は、潤滑性充填剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載のポリオレフィン製ブーリ。

4) 上記潤滑性充填剤が、グラファイト、フッ素樹脂粉末、フッ化モリブデン、硫化モリブデンまたはポリフェニレンサルファイド樹脂粉末である特許請求の範囲第3項に記載のポリオレフィン製

ブーリ。

5) 上記ポリオレフィン組成物は、繊維状充填剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載のポリオレフィン製ブーリ。

6) 上記繊維状充填剤が、ガラス繊維、カーボン繊維、ポロン繊維、チタン酸カリウスカー、石綿、金属繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維またはポリアミド繊維である特許請求の範囲第5項に記載のポリオレフィン製ブーリ。

7) 上記ポリオレフィン組成物は、安定剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載のポリオレフィン製ブーリ。

8) 上記安定剤が、フェノール系安定剤、有機フォスファイト系安定剤、有機チオエーテル系安定剤、または高級脂肪酸の金属塩である特許請求の範囲第7項に記載のポリオレフィン製ブーリ。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、耐摩耗性、耐熱性ないし摺動性に優

セタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等のエンジニアリングプラスチックが考えられる。しかしながら、このようなポリアセタール樹脂、ポリイミド樹脂等のエンジニアリングプラスチックは、高価であって経済性に劣ると共に摺動性の点でも不十分であるという問題点がある。そこで、実際には、比較的安価なナイロン12ないしポリエステルラバー等にモリブデンコートして摺動性をある程度高めたブーリが、VTR等の精密機器あるいはその他の機器の多用されていた。

しかしながら、このようなポリエステルラバー等にモリブデンコートしたブーリにあっては、耐摩耗性、耐熱性および摺動性の点で依然として十分とは言えず、ブーリの損耗が生じたり、機器内部の温度上昇等により、ブーリとそれが摺動自在に取り付けられるシャフトとの摺動性が悪くなり、ノイズ発生の原因となる虞があった。

なお、このような不都合を解消するために、このような精密機器等に用いられるブーリを、超高分子量ポリオレフィンで成形することも考えられ

れたブーリに係り、さらに詳しくは、たとえばビデオテープレコーダー（VTR）等の小型精密機器等に動力伝達用等として好ましく用いられる低ノイズのポリオレフィン製ブーリに関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

動力伝達用等の用途に用いられるブーリとしては、従来では、アルミニウムないしステンレス等の金属製ブーリが知られている。しかしながら、金属製ブーリは重量が重く、特にVTR、ビデオカメラ、オフィスオートメーション（OA）機器等の精密機器、あるいは玩具、その他の機器等にこれらの金属製ブーリを用いると、これらの機器全体の重量が増大し、好ましくなかった。また、このような金属製ブーリにあっては、その製造時における切削加工工程が煩雑であり、製造コストが増大する虞があった。

このような金属製ブーリが有する不都合を解消するため、最近では、このようなブーリをプラスチックで成形するようになってきた。このようなブーリを構成するプラスチックとしては、ポリア

る。超高分子量ポリオレフィン、たとえば超高分子量ポリエチレンは、汎用のポリオレフィン、たとえば汎用のポリエチレンに比べて、耐衝撃性、耐熱性、耐摩耗性、摺動性、耐薬品性、引張強度等に優れており、各種精密機器における動力伝達用等のブーリとして用いることが考えられる。しかしながら、超高分子量ポリエチレンは、汎用のポリエチレンと比較して溶融粘度が極めて高く流动性が悪いため、通常の押出成形や射出成形によって成形することは非常に難しく、そのほとんどは圧縮成形によって成形されており、ごく一部が極めて低速でロッド状に押出成形されているのが現状である。

もしこのような溶融流动性に劣る超高分子量ポリエチレンを通常の射出成形法によってブーリ形状に成形すると、金型キャビティ内に樹脂が充填される過程で剪断破壊流を生じ、得られる成形品は雲母状に層状剥離を起こし、超高分子量ポリエチレンの優れた特性を有する成形品が得られないばかりか、むしろ汎用のポリエチレンで成形した

ブーリにも劣るという結果になるのが常であった。

発明の目的

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、超高分子量ポリオレフィンが本来具備する優れた機械的性質を損うことなく、かつ層状剥離を生ずることなく、射出成形が可能であり、さらに滑動性を高めるためにモリブデンコートする必要もないと共に、潤滑剤を別途供給もしくは含油させる必要もなく、比較的安価で、特に各種精密機器等に用いられる動力伝達用等として用いて好適な、耐摩耗性、耐熱性、耐衝撃性、ないし滑動性に優れ、低ノイズのブーリを提供することを目的とする。

発明の概要

かかる目的を達成するために、本発明に係るポリオレフィン製ブーリは、135°Cデカリン溶媒中で測定した極限粘度 [η]_c が3.5~15 dl/g の範囲にあり、(ii) 溶解トルク T が4.5 kg·cm 以下の範囲にあるポリオレフィンを少なくとも含むポリオレフィン組成物を射出成形して得られることを特徴としている。

このように本発明に係るポリオレフィン製ブーリによれば、超高分子量ポリオレフィンが本来具備する優れた機械的性質を損うことなく、かつ層状剥離を生ずることなく、ポリオレフィン組成物を射出成形することによって簡単に得られるので、耐摩耗性、耐熱性、耐衝撃性、ないし滑動性に優れたブーリを、比較的安価に得ることが可能になる。しかも本発明によれば、ポリオレフィン組成物を射出成形することによって得られたポリオレ

(i) 上記超高分子量ポリオレフィンは、該超高分子量ポリオレフィンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとの総重量に対し、15~40重量%の範囲にあり、

(ii) 135°Cデカリン溶媒中で測定した極限粘度 [η]_c が3.5~15 dl/g の範囲にあり、(iii) 溶解トルク T が4.5 kg·cm 以下の範囲にあるポリオレフィンを少なくとも含むポリオレフィン組成物を射出成形して得られることを特徴としている。

このように本発明に係るポリオレフィン製ブーリによれば、超高分子量ポリオレフィンが本来具備する優れた機械的性質を損うことなく、かつ層状剥離を生ずることなく、ポリオレフィン組成物を射出成形することによって簡単に得られるので、耐摩耗性、耐熱性、耐衝撃性、ないし滑動性に優れたブーリを、比較的安価に得ることが可能になる。しかも本発明によれば、ポリオレフィン組成物を射出成形することによって得られたポリオレ

フィン製ブーリ単体で十分な滑動性を有するため、滑動性を高めるためにモリブデンコートする必要もないと共に潤滑剤を別途供給もしくは含油させる必要もない。さらに、本発明に係るポリオレフィン製ブーリは、耐摩耗性、耐熱性、耐衝撃性、ないし滑動性に優れていることから、ブーリの損耗が生じ難く、しかも機器内部の温度上界等によっても、ブーリとそれが回転自在に取り付けられるシャフトとの滑動性が悪くなったりすることがないと共に、ノイズも極力抑制できる。

発明の具体的説明

以下本発明を具体的に説明する。

本発明に係るポリオレフィン製ブーリは、たとえばVTR等の小型機器等における動力伝達用等として好ましく用いられ、少なくとも下記に示すポリオレフィン(A)を含むポリオレフィン組成物をたとえば金型内で射出成形することによって得られる。

ポリオレフィン(A)

本発明で用いられるポリオレフィン(A)は、

超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとからなっているが、以下に超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンについて説明する。

本発明で用いられる超高分子量ポリオレフィンの135°Cデカリン溶媒中で測定した極限粘度 [η]_c は、10~40 dl/g、好ましくは15~35 dl/g の範囲にある。この極限粘度 [η]_c が10 dl/g 未満であると、射出成形品としてのブーリの機械的性質が劣る傾向にあるため好ましくなく、一方40 dl/g を超えると、射出成形品としてのブーリの外観が悪くなり、フローマークが発生し、かつ層状剥離を生じるため好ましくない。

本発明で用いられる低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの135°Cデカリン溶媒中で測定した極限粘度 [η]_h は、0.1~5 dl/g、好ましくは0.5~3 dl/g の範囲にある。この極限粘度 [η]_h が0.1 dl/g 未満であると、分子量が低すぎて射出成形品としてのブーリの表

面にプリードする處があるため好ましくなく、一方 5 dL/g を超えると、溶融流動性が下がるために、汎用のポリエチレン射出成形機をそのまま使用することは困難であるため好ましくない。

上記のような超高分子量ポリオレフィンおよび低分子量ないし高分子量ポリオレフィンは、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体または共重合体からなる。このうち、エチレンの単独重合体、またはエチレンと他の α -オレフィンとからなり、エチレンを主成分としてなる共重合体が望ましい。

本発明に係るアーリを構成するポリオレフィンにおいては、上記超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとは、上記超高分子量ポリオレフィンが両ポリオレフィンの総重量に対し、15～40重量%を占めるような割合で存在しており、換算すれば、上記低分子

量ないし高分子量ポリオレフィンが両ポリオレフィンの総重量に対し、85～60重量%を占めるような割合で存在している。上記のような超高分子量ポリオレフィンは、両ポリオレフィンの総重量に対し、20～35重量%を占めるような割合で存在していることが好ましい。超高分子量ポリオレフィンの量が15重量%未満であると、得られる射出成形品としてのアーリの機械的性質が劣る傾向にあるため好ましくなく、一方40重量%を超えると、得られる射出成形品としてのアーリに層状剥離が発生し、結果として機械的性質が良好な成形品が得られないため好ましくない。

本発明で用いられるポリオレフィンは、上記のような量的割合で存在する超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になる。しかして、本発明で用いられるポリオレフィンは、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 [η]_c が 3.5～15 dL/g の範囲にあり、溶融トルク T (kg·cm) が 4.5 kg·cm 以下にある。なお、ここで溶融ト

ルク T は、JSR キュラストメーター（今中機械工業 KK 製）を用いて、温度 240℃、圧力 5 kg/cm²、振幅 3°、振動数 6 CPM の条件で測定した値である。

上記の [η]_c が 3.5 dL/g 未満であると、得られる射出成形品としてのアーリの機械的強度、とくに耐摩耗性が劣る處があるため好ましくなく、一方 [η]_c が 15 dL/g を超えると、得られる射出成形品としてのアーリに層状剥離が発生し、結果として耐摩耗性等の機械的強度が低下するため好ましくない。

また溶融トルク T が 4.5 kg·cm を超えると、成形時に通常のスクリューに噛み込みます、汎用の射出成形機では射出成形不能であるため好ましくない。

本発明で用いられるポリオレフィンは、好ましくは [η]_c が 4.0～10 dL/g の範囲にある。

本発明で用いられるポリオレフィンは、超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポ

リオレフィンとを上記のような割合で配合して調製することもできるが、本発明者らの検討によれば、特定の高活性固体状チタン触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分から形成される触媒の存在下に、オレフィンを多段階で重合せしめる下記のような多段階重合法により得られるポリオレフィンが優れた特性を有していることが分った。

このような多段階重合法は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする高活性チタン触媒成分 (イ) と、有機アルミニウム化合物触媒成分 (ロ) とから形成されるチーグラー型触媒の存在下に、オレフィンを多段階重合させることにより実施される。すなわち、少なくとも 1 つの重合工程において極限粘度 10～40 dL/g の超高分子量ポリオレフィンを生成させ、その他の重合工程において水素の存在下にオレフィンを重合させて極限粘度が 0.1～5 dL/g の低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを生成させる。

使用される特定のチーグラー型触媒は、基本的

には、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とから形成される特定の性状の触媒である。該固体状チタン触媒成分としては、たとえば粒度分布が狭く、平均粒径が0.01～5μm程度であって、微小球体が数個固着したような高活性微粉末状触媒成分を用いるのが好適である。かかる性状を有する高活性微粉末状チタン触媒成分は、たとえば特開昭56-811号公報に開示された固体状チタン触媒成分において、液状状態のマグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物とを接触させて固体生成物を析出させる際に、析出条件を厳密に調節することによって製造することができる。具体的には、特開昭56-811号公報に開示された方法において、塩化マグネシウムと高級アルコールとを溶解した炭化水素溶液と、四塩化チタンとを低温で混合し、次いで50～100℃程度に昇温して固体生成物を析出させる際に、塩化マグネシウム1モルに対し、0.01～0.2モル程度の微量のモノカルボン酸エステルを共存させるとともに強力な攪拌条件

下に該析出を行なうことにより、高活性微粉末状チタン触媒成分を調製することができる。さらに必要ならば四塩化チタンで洗浄してもよい。

このようにすると、優れた活性および粒子状態を有する固体触媒成分を得ることができる。かかる触媒成分は、たとえばチタンを約1～約6重量%程度含有し、ハロゲン/チタン(原子比)は約5～約90、マグネシウム/チタン(原子比)は約4～約50の範囲にある。

また、上記のようにして調製した該固体状チタン触媒成分のスラリーを高速で剪断処理することにより得られる、粒度分布が狭く、しかも平均粒径が0.01～5μm、好ましくは0.05～3μmの範囲にある微小球体も、高活性微粉末状チタン触媒成分として好適に用いられる。高速剪断処理の方法としては、具体的には、たとえば不活性ガス雰囲気中で固体状チタン触媒成分のスラリーを市販のホモミキサーにより適宜時間処理する方法が採用される。その際触媒性能の低下防止を目的として、予めチタンと当モル量の有機アル

ミニウム化合物とを添加しておく方法を採用することもできる。さらに、処理後のスラリーを篩いで過濾し、粗粒を除去する方法を採用することもできる。これらの方針によって、前記微小粒径の高活性微粉末状チタン触媒成分が得られる。

本発明で用いられるポリオレフィンは、上記のような高活性微粉末状チタン触媒成分(イ)と有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)とを用い、必要に応じ電子供与体を併用して、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、灯油などの炭化水素媒体中で、通常、0～100℃の範囲の温度条件下、少なくとも2段以上の多段階重合工程でオレフィンをスラリー重合することによって製造することができる。

有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)としては、たとえばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリドのようなジアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリ

ドのようなアルキルアルミニウムセスキクロリド、あるいはこれらの混合物が好適に用いられる。

該オレフィンの多段重合工程には、少なくとも2個以上の重合槽が通常は直列に連結された多段階重合装置が採用され、たとえば2段重合法、3段重合法、…n段重合法が実施される。また、1個の重合槽で回分式重合法により多段階重合法を実施することも可能である。該多段階重合工程のうちの少なくとも1個の重合槽においては、特定量の超高分子量ポリオレフィンを生成させることが必要である。該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程は、第1段重合工程であってもよいし、中間の重合工程であってもよいし、また2段以上の複数段であっても差しつかえない。第1段重合工程において超高分子量ポリオレフィンを生成させることができ、重合処理操作を容易にさせ、しかも得られるポリオレフィンの物性を容易に制御しうるため好ましい。該重合工程においては、本発明で用いられるポリオレフィンの15～40重量%が、極限粘度[η]が(デカリニ溶媒中で

135℃で測定した値)が10~40 dl/gである超高分子量ポリオレフィンで占められるようになることが必要であり、さらには本発明で用いられるポリオレフィンの18~37重量%、とくに21~35重量%が、極限粘度[η]_uが15~35 dl/g、とくに18~30 dl/gである超高分子量ポリオレフィンで占められるようになることが好ましい。この重合工程において、生成する超高分子量ポリオレフィンの極限粘度[η]_uが10 dl/g未満であっても、また該重合工程で生成する超高分子量ポリオレフィンが15~40重量%の範囲を外れても、射出成形可能なポリオレフィンを得ることは難しい。

該多段階重合工程において、超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程では、前記高活性チタン触媒成分(イ)および前記有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)からなる触媒の存在下に重合が実施される。重合は気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。いずれの場合にも、超高分子量ポリオレ

100 kg/cm²、好ましくは大気圧~約50 kg/cm²の範囲である。また、重合工程における重合時間は、前記重合ポリオレフィンの生成量が該高活性チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当たり約1000タ以上、好ましくは約2000タ以上となるように設定すればよい。また、該重合工程において、前記超高分子量ポリオレフィンを生成させるためには、該重合反応を水素の不存在下に実施するのが好ましい。さらには、該重合反応を実施後、重合体を不活性媒体雰囲気下で一旦単離し、保存しておくことも可能である。

該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程において使用することのできる不活性媒体としては、たとえばプロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロベンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジクロルエタン、メチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；あるいはこれらの混合物な

フィンを生成させる重合工程では、重合反応は必要に応じて不活性媒体の存在下に実施される。たとえば気相重合法では必要に応じて不活性媒体からなる希釈剤の存在下に実施され、液相重合法では必要に応じて不活性媒体からなる溶媒の存在下に実施される。

該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程では、触媒として高活性チタン触媒成分(イ)をたとえば媒体1タ当りのチタン原子として約0.001~約20ミリグラム原子、好ましくは約0.005~約10ミリグラム原子、有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)を、Al/Ti(原子比)が約0.1~約1000、とくに約1~約500となるような割合で使用するのがよい。前記超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程の温度は、通常、約-20~約120℃、好ましくは約0~約100℃、とくに好ましくは約5~約95℃の範囲である。また、重合反応の際の圧力は、前記温度で液相重合または気相重合が可能な圧力範囲であり、たとえば大気圧~約

などを挙げることができる。とくに脂肪族炭化水素の使用が望ましい。

また、本発明で用いられるポリオレフィンを製造する際には、前記超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程以外の他の重合工程すなわち低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを得るための重合工程においては、水素の存在下に残余のオレフィンの重合反応が実施される。超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程が第1段階重合工程であれば、第2段階以降の重合工程が当該重合工程に該当する。当該重合工程が超高分子量ポリオレフィン生成重合工程の後に位置している場合には、当該重合工程には該超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンが供給され、当該重合工程が超高分子量ポリオレフィン生成重合工程以外の重合工程の後に位置する場合には、前段階で生成した低分子量ないし高分子量ポリオレフィンが供給され、いずれの場合にも連続して重合が実施される。その際、当該重合工程には、通常、原料オレフィンおよび水素が供給される。当

該重合工程が第1段階の重合工程である場合には、前記高活性チタン触媒成分(イ)および有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)からなる触媒が供給され、当該重合工程が第2段階以降の重合工程である場合には、前段階で生成した重合生成液中に含まれている触媒をそのまま使用することもできるし、必要に応じて前記高活性チタン触媒成分(イ)および／または有機アルミニウム化合物(ロ)を追加補充しても差しつかえない。

このようにして得られる低分子量ないし高分子量ポリオレフィンは、全重合工程で重合される全オレフィン成分に対して5～70重量%、好ましくは20～60重量%、とくに好ましくは25～55重量%の範囲で存在している。

前記超高分子量ポリオレフィン生成重合工程以外の重合工程における水素の供給割合は、当該各重合工程に供給されるオレフィン1モルに対して、通常、0.01～50モル、好ましくは0.05～30モルの範囲である。

前記超高分子量ポリオレフィン生成重合工程以

外の重合工程における重合槽内の重合生成液中の各触媒成分の濃度は、重合容積1L当たり、前記処理した触媒をチタン原子に換算して約0.001～約0.1ミリグラム原子、好ましくは約0.005～約0.1ミリグラム原子とし、重合系のAl/Ti(原子比)が約1～約1000、好ましくは約2～約500となるように調製されることが好ましい。そのために必要に応じ、有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)を追加使用することができる。重合系には、他に分子量、分子量分布等を調節する目的で水素・電子供与体、ハロゲン化炭化水素などを共存させてもよい。

重合温度はスラリー重合、気相重合が可能な温度範囲で、かつ約40℃以上、より好ましくは約50～約100℃の範囲が好ましい。また、重合圧力は、たとえば大気圧～約100kg/cm²、とくには大気圧～約50kg/cm²の範囲が好ましい。そして重合体の生成量が、チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当たり約1000g以上、とくに好ましくは約5000g以上となるような重合

時間を設定するのがよい。

超高分子量ポリオレフィンを生成させるための重合工程以外の重合工程は、同様に気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。もちろん各重合工程で異なる重合方法を採用することも可能である。液相重合法のうちではスラリー懸濁重合法が好適に採用される。いずれの場合にも、該重合工程では重合反応は通常は不活性媒体の存在下に実施される。たとえば気相重合法では不活性媒体希釈剤の存在下に実施され、液相スラリー懸濁重合法では不活性媒体溶媒の存在下に実施される。不活性媒体としては前記超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程において例示した不活性媒体と同じものを例示することができる。

最終段階の重合工程で得られるポリオレフィン組成物[カ]cが、通常、3.5～15dl/g、好ましくは4.0～10dl/g、溶融トルクが4.5kg·cm以下となるように重合反応が実施される。

前記多段階重合法は、回分式、半連續式または連続式のいずれかの方法でも実施することができる。

前記多段階重合法が適用できるオレフィンとしては、前述のようにエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ベンテン、3-メチル-1-ベンテンなどのα-オレフィンを例示することができ、これらのα-オレフィンの単独重合体の製法に適用することもできるし、二種以上の混合成分からなる共重合体の製法に適用することもできる。これらのα-オレフィンのうちでは、エチレンまたはエチレンと他のα-オレフィンとの共重合体であって、エチレン成分を主成分とするエチレン系重合体の製法に前記多段階重合法を適用するのが好ましい。

慣性充填剤(日)

本発明に係るポリオレフィン製ブーリを製造するに好適なポリオレフィン組成物は、上記のようなポリオレフィン(A)に加えて、慣性充填

剤 (B) を含んでも良い。

遷動性充填剤 (B) としては、従来遷動性充填剤として公知のものが特に限定されることなく用いられるが、具体的には以下のようないかれる。

グラファイト粉末、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE)、四フッ化エチレン- 六フッ化プロピレン共重合体樹脂 (FEP)、四フッ化エチレン- パーフルオロアルコキシエチレン共重合体樹脂 (PFA)、三フッ化塩化エチレン樹脂 (PCTFE)、四フッ化エチレン- エチレン共重合体樹脂 (ETFE)、フッ化ビニリデン樹脂などのフッ素樹脂粉末、フッ化モリブデン粉末、硫化モリブデン粉末、一酸化チタン粉末、ポリフェニレンサルファイド樹脂粉末など。

これらの遷動性充填剤 (B) は、粉末状で用いられることが好ましく、その粒子径は0.01～500μm好ましくは0.05～100μmであることが望ましい。

本発明に係るアーリを構成するポリオレフィン

1～30μm好ましくは5～20μmであり、繊維長が1000～10000μm好ましくは3000～6000μmであり、アスペクト比は33～10000好ましくは150～1200であることが望ましい。

本発明に係るアーリを構成するポリオレフィン組成物では、上記のような繊維状充填剤 (C) は、ポリオレフィン (A) 100重量部に対して1～70重量部、好ましくは3～50重量部さらに好ましくは5～30重量部の量で用いられる。

フェノール系安定剤 (D)

本発明に係るポリオレフィン製アーリを構成するポリオレフィン組成物は、前記ポリオレフィン (A) に加えて、フェノール系安定剤 (D) を含んでも良い。

フェノール系化合物としては、従来公知のものが特に限定されることなく用いられるが、具体的には以下のようないかれる。

2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、
2,6-ジ-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、

組成物では、上記のような遷動性充填剤 (B) は、ポリオレフィン (A) 100重量部に対して1～70重量部、好ましくは5～50重量部さらに好ましくは10～30重量部の量で用いられるのが良い。

繊維状充填剤 (C)

本発明に係るポリオレフィン製アーリを構成するポリオレフィン組成物は、前記ポリオレフィン (A) に加えて、繊維状充填剤 (C) を含んでも良い。

繊維状充填剤 (C) としては、従来繊維状充填剤として公知のものが特に限定されることなく用いられるが、具体的には以下のようないかれる。

ガラス繊維、カーボン繊維、ポロン繊維、チタン酸カリウムスカーフ、金属繊維たとえば、アルミニウム繊維、ステンレス鋼繊維など。

石綿、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維など。

これらの繊維状充填剤 (B) は、その繊維径が

2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、
2,6-ジ-t-アミル-4-メチルフェノール、
2,6-ジ-t-オクチル-4-n-プロピルフェノール、
2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、

2-イソプロピル-4-メチル-6-t-ブチルフェノール、

2-t-ブチル-2-エチル-6-t-オクチルフェノール、

2-イソブチル-4-エチル-6-t-ヘキシルフェノール、

2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、

テトラキス [メチレン (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ) ヒドロシンナメート] メタンなど。

またフェノール系安定剤として、フェノール核を2個以上有するフェノール系化合物を用いることもできる。このようなフェノール核を2個以上有するフェノール系化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)
 4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)
 4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)
 2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)
 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンジルベンゼン、
 1,3,5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェノール)メタン、
 テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、
 β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、
 2,2'-オキザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ

ネート]

などが例示できる。β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルとしてはとくに炭素数18以下のアルキルエステルが好ましい。また、テトラキス[メチレン(2,4-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-t-ブチル-n-クレゾール、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオノ-1,3,5-トリアジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)P-クレゾール]、ビス[3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)ナトリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-n-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-

ヒドロキシ-4-t-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-n-クレゾール)などが用いられる。

これらのフェノール系安定剤は、単独であるいは組合せて用いられる。

本発明に係るブーリを構成するポリオレフィン組成物では、上記のようなフェノール系安定剤(B)は、ポリオレフィン(A)100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~0.5重量部さらに好ましくは0.05~0.2重量部の量で用いられる。

有機fosファイト系安定剤(E)

本発明に係るポリオレフィン製ブーリを構成するポリオレフィン組成物は、前記ポリオレフィン(A)に加えて、有機fosファイト系安定剤(C)を含んでも良い。

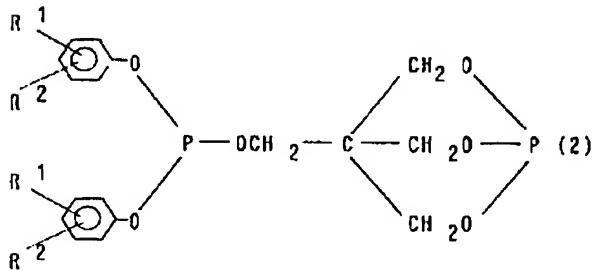
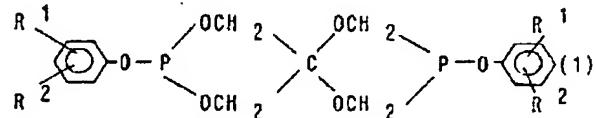
有機fosファイト系安定剤としては、従来公知のものが特に限定されることなく用いられるが、具体的には以下のような化合物が用いられる。

トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(アトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルベンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₂~C₁₅混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールボリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジ-ヒ

ドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナヌレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイトなどが挙げられる。

またビス(ジアルキルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイトエステルは、下記の式(1)で示されるスピロ型ないし式(2)で示されるケージ形のものも使用される。通常はこのようなホスファイトエステルを製造する方法から生じる経済的理由のために両異性体の混合物が最も多く使用される。



ここで、R¹、R²は炭素原子数1～9のアルキル基とくに分枝のあるアルキル基なかでもtert-ブチル基が好ましく、またフェニル基におけるその置換位置は2,4位が最も好ましい。好適なホスファイトエステルはビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイトである。

これらの有機フォスファイト系安定剤は、単独であるいは組合せて用いられる。

本発明に係るアーリを構成するポリオレフィン組成物では、上記のような有機フォスファイト系

安定剤(C)は、ポリオレフィン(A)100重量部に対して0.005～5重量部、好ましくは0.01～0.5重量部さらに好ましくは0.05～0.2重量部の量で用いられる。

有機チオエーテル系安定剤(F)

本発明に係るポリオレフィン製ブーリを構成するポリオレフィン組成物は、前記ポリオレフィン(A)に加えて、有機チオエーテル系安定剤(F)を含んでも良い。

有機チオエーテル系安定剤としては、従来公知のものが特に制限されることなく用いられるが、具体的には、以下のようないか化合物が用いられる。

ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジアブロピオネット及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオブロピオン酸の多価アルコール(例えはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えはベンタエリスリトールテ

トララウリルチオプロピオネート) が挙げられる。さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレートなど。

これらの有機チオエーテル系安定剤は、単独であるいは組合せて用いられる。

本発明に係るブーリを構成するポリオレフィン組成物では、上記のような有機チオエーテル系安定剤(F)は、ポリオレフィン(A)100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~0.5重量部さらに好ましくは0.05~0.2重量部の量で用いられる。

本発明に係るブーリを構成するポリオレフィン組成物に、前述のポリオレフィン(A)に加えて、フェノール系安定剤(D)、有機fosfait系安定剤(E)、有機チオエーテル系安定剤(F)、もしくはこれらのうちの複数を含ませれば、射出成形時の熱安定性および長期耐熱安定性

酸バリウム、ラウリン酸バリウム、アラキジン酸バリウム、ベヘニン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなど。

これらの高級脂肪酸の金属塩は、単独であるいは組合せて用いられる。

本発明に係るブーリを構成するポリオレフィン組成物では、上記のような高級脂肪酸の金属塩(E)は、ポリオレフィン(A)100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~0.5重量部さらに好ましくは0.05~0.2重量部の量で用いられる。

なお、本発明では、ブーリを構成するポリオレフィン組成物には、上記の成分に加えてたとえば耐熱安定剤、耐候安定剤、顔料、染料、滑剤、難燃剤、中性子遮蔽剤等、通常、ポリオレフィンに添加混合される配合剤を本発明の目的を損わない

が向上するが、さらに後述する高級脂肪酸の金属塩(G)を安定剤として加えると、さらに射出成形時の熱安定性および長期耐熱安定性に優れたポリオレフィン製ブーリが得られる。

高級脂肪酸の金属塩(G)

本発明に係るブーリを構成するポリオレフィン組成物は、前記ポリオレフィン(A)に加えて、高級脂肪酸の金属塩(G)を含んでいる。

高級脂肪酸の金属塩としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ上類金属塩、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩などが用いられる。具体的には、以下のような化合物が用いられる。

ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、オレイン

範囲で添加することができる。

発明の効果

以上説明してきたように、このような本発明に係るポリオレフィン製ブーリによれば、超高分子量ポリオレフィンが本来具備する優れた機械的性質を損うことなく、かつ粒状剥離を生ずることなく、ポリオレフィン組成物を射出成形することによって簡単に得られるので、耐摩耗性、耐熱性、耐衝撃性、ないし滑動性に優れたブーリを、比較的安価に得ることが可能になる。しかも本発明によれば、ポリオレフィン組成物を射出成形することによって得られたポリオレフィン製ブーリ単体で十分な滑動性を有するため、滑動性を高めるために、モリブデンコートする必要もないと共に、潤滑剤を別途供給しないし含油させる必要もない。さらに、本発明に係るポリオレフィン製ブーリは、耐摩耗性、耐熱性、耐衝撃性、ないし滑動性に優れていることから、ブーリの消耗が生じ難く、しかも機器内部の温度上昇等によってもブーリとそれが回転自在に取り付けられるシャフトとの滑動

性が悪くなったりすることがないと共に、ノイズも極力抑制できる。したがって、このようなブリをVTR等の各種精密機器に用いた場合には、これらの機器の軽量化、低コスト化、低ノイズ化を図ることが可能になる。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎